

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-328532

(43) 公開日 平成7年(1995)12月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 5/00		0823-4F		
B 3 2 B 7/02		9349-4F		
27/20		Z 8413-4F		
C 0 9 D 5/00	PPG			
	PSD			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-125275

(22) 出願日 平成6年(1994)6月7日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 大杉 高志

大阪府三島郡島本町百山2-2

(72) 発明者 野村 茂樹

大阪府高槻市八丁西町3-19-203

(72) 発明者 永田 敦善

大阪府大阪市都島区毛馬町1-8-22

(54) 【発明の名称】 撥水性被膜

(57) 【要約】

【目的】 種々の基材に適応でき、安定した撥水性能と、いわゆる蓮の葉の表面を水滴が転がるのと同様の優れた撥水性を有する被膜を提供する。

【構成】 少なくとも表面が疎水性の粒径1nm~1mmの微粒子と樹脂塗膜からなり、該微粒子が該樹脂塗膜表面積の20%以上の領域に露出されて固着されており、表面に凹凸形状を有する。微粒子は水との接触角が90°以上の基材からなる微粒子、又は表面に低級アルキル基を有する疎水性シリカ微粒子が特に好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面が疎水性である平均粒径1 nm～1 mmの微粒子と樹脂塗膜からなり、該微粒子が該樹脂塗膜表面積の20%以上の領域に露出されて固着されていることを特徴とする撥水性被膜。

【請求項2】 請求項1記載の微粒子が、水との接触角が90°以上である基材からなることを特徴とする撥水性被膜。

【請求項3】 請求項1記載の微粒子が、表面に低級アルキル基を有する疎水性シリカ微粒子であることを特徴とする撥水性被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、撥水材、氷雪固着防止剤、防汚材等に利用される撥水性被膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 撥水性を付与する素材としては、従来からシリコン系又はフッ素系樹脂化合物が多く用いられ、撥水性の被膜を形成する方法としては、一般的にはテフロン等のフルオロカーボン系微粉末をエタノール等に懸濁させた塗料を塗布し、乾燥後約400℃で1時間程度焼き付け処理を行う方法等が多く用いられている（特開昭62-186133号公報）。

【0003】 しかしながら、フッ素系樹脂の焼き付けによる方法では表面が平坦化されるため、撥水性としてはテフロン樹脂プレートと同程度（水との接触角で110°程度）が限界であり、いわゆる蓮の葉が水を弾くような撥水性は得られない。その上約400℃の高温で焼き付け工程を行うため、木材やプラスチックプレート等には適用が不可能である。

【0004】 また、表面に微細な凹凸形状を設けることによって撥水性を発現する方法についても、基材表面を物理的にサンドブラスト法等で粗面化した後にフッ素系化合物でコーティングを行う方法（特開平4-343764号公報）、樹脂中にシリカ等の無機微粒子や有機微粒子を混合させる方法（特開平3-244679号公報）等が開示されている。

【0005】 しかしながら、表面に凹凸形状を持つものは蓮の葉に近い、或いは同程度の撥水性を発現するものの、粗面化を行う前処理が必要であったり、樹脂中に粉体を分散させて凹凸形状を発現するため、粉体の分散のむらにより撥水性能にばらつきが生じる。さらに粉体の上に樹脂層が覆うため、凹凸形状が発現しにくい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、その目的は種々の基材に適応可能で、安定した撥水性能を有する被膜を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の撥水性被膜は、

少なくとも表面が疎水性である微粒子が樹脂塗膜表面積の20%以上の領域に露出されて固着された、表面に凹凸形状を有する被膜である。

【0008】 上記微粒子の平均粒径は、小さくなると凹凸形状の効果が低下して接触角が小さくなり、大きくなると細かい水滴に対する撥水性が低下するので、1 nm～1 mmに限定される。

【0009】 上記微粒子としては、例えば、水との接触角が90°以上である基材からなる微粒子、表面に低級アルキル基等を有する微粒子等が挙げられる。

【0010】 上記水との接触角が90°以上である基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ化黒鉛、含フッ素樹脂、オルガノポリシロキサン等が挙げられる。

【0011】 上記含フッ素樹脂としては、例えばテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロビニルエーテル（パーフルオロメチルエーテル等）、パーフルオロアリルエーテル、パーフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライド等のフッ素含有重合性モノマーの単独重合体（ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等）、それらの共重合体（ポリビニリデンフルオライド-ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体等）、その一部変性品（前記重合体のエチレン又はプロピレン変性品等）などが挙げられる。

【0012】 上記基材と水との接触角が小さくなると、撥水力より濡れ表面を大きくしようとする力の方が大きいため、凹凸形状になっても撥水性が向上しないので、水との接触角は90°以上が好ましく、さらには、微細な凹凸では水が入り込めなくなって水滴が浮いたような状態となり、表面を水滴が転がるような撥水性を発現するためには95°以上がより好ましい。

【0013】 上記表面に低級アルキル基等を有する微粒子としては、例えば表面にメチル基やその他アルキル基、又はフッ化アルキル基を有する無機又は有機の微粒子が挙げられ、特に表面にメチル基、エチル基等の低級アルキル基を有する疎水性シリカ微粒子が好適に使用される。

【0014】 上記疎水性シリカ微粒子としては、例えばAEROSIL R972D（日本アエロジル社）、Nipsil SS-50及びNipsil SS-30S（日本シリカ工業社）等、一般に市販されているものが使用可能である。

【0015】 上記微粒子は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。上記微粒子が樹脂塗膜を被覆する面積は、少なくとも塗膜表面の水接触角が小さくなり撥水性が低下するので、20%以上に限定され、さらには、表面を水滴が転がるような撥水性能を安定して

3

発現するためには70%以上がより好ましい。上記微粒子が樹脂塗膜を被覆する面積は、例えば塗膜表面を電子顕微鏡写真に撮り、これを画像処理して微粒子が露出した表面積の割合を求めることができる。

【0016】本発明に使用される樹脂塗膜の樹脂としては、例えば溶媒乾燥型、熱硬化型、光硬化型、電子線硬化型等の樹脂や乾性油が挙げられる。

【0017】上記樹脂を硬化させる際には必要に応じて重合開始剤が添加される。さらにこれらの樹脂主成分以外にも、溶媒、顔料、増粘剤、充填剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、表面改質剤、脱泡剤、硬化助剤等の各種添加剤を使用してもよい。

【0018】樹脂塗膜の膜厚は、小さくなると微粒子が十分に固着されず、撥水性能の耐久性が低下するので、使用する微粒子の平均粒径の3分の1以上であることが好ましい。

【0019】本発明の撥水性被膜は例えば以下のような工程で製造される。

＜第1の工程＞ 樹脂を基材に塗布する。上記基材としては、特に限定されるものではなく、例えばプラスチックプレートやフィルム、木材合板、金属板等が使用され、また、繊維強化プラスチック（FRP）等の成形体でもよい。

【0020】樹脂を基材に塗布する方法としては、使用する樹脂や目的に応じて適当な方法が選択されるが、例えば一般的には刷毛塗り、スプレーコート法、バーコート法、ドクターブレード法、ロールコート法、ディッピング法等が利用できる。

【0021】＜第2の工程＞ 第1の工程で塗布した塗膜が未硬化又は半硬化の状態において、塗膜に表面が疎水化された微粒子を付着させる。微粒子を付着させる前に塗膜を硬化すると微粒子を塗膜に固定することができないので、第2の工程は塗膜が未硬化又は半硬化状態で行う。

【0022】微粒子を付着させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば塗膜上に直接微粒子を散布する方法、微粒子の入ったパレット等の容器に、樹脂を塗布した基材を塗膜面が微粒子と接するように載せる方法、微粒子中に基材及び塗膜ごと浸漬する方法等が利用でき、未硬化又は半硬化状態の塗膜に微粒子を接触させ付着させればよい。さらに、微粒子を付着させた後に付着表面を軽くプレスしてもよい。

【0023】＜第3の工程＞ 第2の工程で得られた未硬化又は半硬化状態の塗膜を硬化させた後、塗膜に固定されなかった過剰の微粒子を取り除く。硬化方法は、使用した樹脂に応じて適当な方法が選択される。

【0024】塗膜に固定されなかった過剰の微粒子を取り除く方法としては、特に限定されるものではないが、例えばエアースプレーにより除去する方法等が利用できる。尚、未硬化又は半硬化状態での塗膜の粘着性の大き

4

い樹脂の場合は塗膜の硬化前に過剰の微粒子を取り除き、その後樹脂を硬化させてもよい。取り除かれた過剰の微粒子は回収して再利用することによって、使用する微粒子の量を最小限に抑えることができる。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例につき説明する。以下「部」としたものは「重量部」を意味する。

（実施例1）アルミニウム板上に、不飽和ポリエステル樹脂（三井東圧化学社製：エステルV262-G）100部に熱重合開始剤として5%メチルエチルケトンジメチルフタレート溶液1部、硬化助剤として6%ナフテン酸コバルト溶液0.1部を添加した樹脂をスプレーコート法により塗布した。これを表面が疎水性である微粒子（日本アエロジル社製：AEROSIL R972D、表面メチル基一次粒子平均粒径14nm）で満たした容器中に浸漬することによって表面に微粒子を付着させた後、過剰の微粒子をエアースプレーで除去して60℃で1時間加熱することにより塗膜の硬化を行い、撥水性被膜を得た。この被膜につき、被膜表面5mm×5mmの顕微鏡写真を画像処理することで微粒子が露出した表面積の割合を求め、その結果を表1に示した。また室温23℃、湿度50%の室内において、針先に小さい水滴をつけ、これを上記被膜上に付着させ、その状態で接触角計（協和界面科学社製：接触角計CA-D型）を使用して接触角の測定を行い、撥水性の評価を行った。結果を表1に示した。

【0026】（実施例2）木材合板上に、多官能アクリレート樹脂（日本化薬社製：カヤラッド DPCA-30、カプロラクトン変性ジベンタエリストールヘキサアクリレート）100部に光反応開始剤（チバガイギー社製：イルガキュア I-184、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）2部、硬化助剤（日本化薬社製：カヤキュア EPA、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル）0.7部を添加した樹脂をバーコーターを使用して塗布した。これを50℃で10分間熱風乾燥させた後にこの塗膜に表面が疎水性である微粒子（日本シリカ工業社製：Nipsil SS-50、表面ジメチルシリコンオイル処理 一次粒子平均粒径24nm平均粒径1~2μm）を散布し、直ちに過剰の微粒子をエアースプレーにより除去した。これを高圧水銀ランプにより照射量が2000mJ/cm²になるように紫外線硬化させ、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0027】（実施例3）アクリル樹脂プレート上に、溶媒乾燥型塗料（大日本色材社製：ノバフッソPF-250、クリアーフッソ樹脂塗料＜ベース樹脂：ポリビニルデンフルオライドーポリテトラフルオロエチレンーバーフルオロプロピレン共重合体＞）をドクターブレードを使用して塗布した。この塗膜に表面が疎水性である微

5

粒子（日本シリカ工業社製：Nipsil SS-30 S、表面ジメチルシリコンオイル処理 一次粒子平均粒径16nm 平均粒径100 μ m）を散布した後に室温で5時間乾燥して塗膜の硬化を行った。硬化後、過剰の微粒子をエアースプレーにより除去し、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0028】（実施例4）アルミニウム板上に、不飽和ポリエステル樹脂（三井東圧化学社製：エスターV262-G）100部に熱重合開始剤として5%メチルエチルケトン-ジメチルフタレート溶液1部、硬化助剤0.1部を添加した樹脂をスプレーコート法により塗布した。これを疎水性微粒子（セントラル硝子社製：セフボン CMA、フッ化黒鉛 平均粒径2 μ m）で満たした容器中に浸漬することによって表面に微粒子を付着させた後、過剰の微粒子をエアースプレーで除去して60℃で1時間加熱することにより塗膜の硬化を行い、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。また同様にして、疎水性微粒子の基材の水との接触角を測定し、その結果を表1に示した。

【0029】（実施例5）木材合板上に、多官能アクリレート樹脂（日本化薬社製：カヤラッド DPCA-30、カプロラクトン変性ジベンタエリストルヘキサアクリレート）100部に光反応開始剤（チバガイギー社製：イルガキュア I-184、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）2部、硬化助剤（日本化薬社製：カヤキュア EPA、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル）0.7部を添加した樹脂をバーコーターを使用して塗布した。これを50℃で10分間熱風乾燥させた後にこの塗膜に疎水性微粒子（住友スリーエム社製：THV200P、ポリビニリデンフルオライド-ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピレン共重合体 平均粒径280 μ m）を散布し、直ちに過剰の微粒子をエアースプレーにより除去した。これを高圧水銀ランプにより照射量が2000mJ/cm²になるように紫外線硬化させ、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。また同様にして、疎水性微粒子の基材の水との接触角を測定し、その結果を表1に示した。

【0030】（実施例6）アクリル樹脂プレート上に、溶媒乾燥型塗料（大日本色材社製：ノバフッソPF-250、クリアフッソ樹脂塗料<ベース樹脂：ポリビニリデンフルオライド-ポリテトラフルオロエチレン-パーフルオロプロピレン共重合体>）をドクターブレードを使用して塗布した。この塗膜に疎水性微粒子（ダイキン工業社製：ルブロン L-2、ポリテトラフルオロエチレン 平均粒径5 μ m）を散布した後に室温で5時間

6

乾燥して塗膜の硬化を行った。硬化後、過剰の微粒子をエアースプレーにより除去し、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。また同様にして、疎水性微粒子の基材の水との接触角を測定し、その結果を表1に示した。

【0031】（実施例7）実施例4において疎水性微粒子をポリエチレンからなる疎水性微粒子（東ソー社製：ベトロセンパウダー NC-11PW、低密度ポリエチレン 平均粒径17 μ m）としたこと以外は同様にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。また同様にして、疎水性微粒子の基材の水との接触角を測定し、その結果を表1に示した。

【0032】（比較例1）実施例1において表面が疎水性である微粒子のかわりに疎水化処理していない微粒子（日本アエロジル社製：AEROSIL 200、表面水酸基 一次粒子平均粒径12nm）を使用したこと以外は同様にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0033】（比較例2）実施例2において、表面が疎水性である微粒子を散布するのではなく、樹脂中に15重量%で添加し、ディゾルバーで分散させて使用したこと以外は同様にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0034】（比較例3）実施例3において微粒子を使用しなかったこと以外は同様にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0035】（比較例4）実施例2において、表面が疎水性である微粒子の散布量を減らしたこと以外は同様にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0036】（比較例5）実施例4において疎水性微粒子のかわりにアクリル樹脂からなる親水性微粒子（住友化学社製：スミベックス LO-6、ポリメタクリル酸メチル 平均粒径100 μ m）を使用したこと以外は同様にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。また同様にして、疎水性微粒子の基材の水との接触角を測定し、その結果を表1に示した。

【0037】（比較例6）実施例5において、疎水性微粒子を散布するのではなく、樹脂中に25重量%で添加し、ディゾルバーで分散させて使用したこと以外は同様

にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0038】（比較例7）実施例5において、疎水性微粒子の散布量を減らしたことで以外は同様にして、撥水性被膜を得た。この被膜につき、実施例1と同様にして微粒子露出表面積及び水との接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0039】

【表1】

		微粒子 露出面積 (%)	使用微粒子 の基材の接 触角(°)	被膜接触角 (°)
実 施 例	1	>90	—	>160
	2	70	—	>160
	3	25	—	>160
	4	>90	133	>160
	5	35	97	>160
	6	70	110	>160
	7	>90	92	140
比 較 例	1	>90	—	<10
	2	0	—	67
	3	—	—	88
	4	5	—	86
	5	80	65	38
	6	0	97	76
	7	5	97	92

【0040】実施例1～6については被膜の撥水性が高いためにテフロンコーティングの針を使用しても被膜に水滴を落とすことができなかった。接触角160°の時は水滴を落とすことができたため、この時の接触角は160°以上とした。尚、実施例1～6の被膜については直接水滴を滴下すると水滴は転がり落ちた。また、比較例1では水滴を落とすと同時に水滴が広がり測定不能であった。

【0041】

10 【発明の効果】本発明の撥水性被膜は上述のとおりであり、少なくとも表面が疎水性である微粒子を、樹脂塗膜に固着することにより表面に凹凸形状を設けて粗面化したので、基材をあらかじめ粗面化する必要がなく、安定した撥水性能を有し、また表面を一層被覆する量の微粒子だけで、蓮の葉の表面を水滴が転がるのと同様の優れた撥水性を発現する。さらに、塗膜となる樹脂が限定されず幅広い基材に対して撥水性を付与することができる。

20

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C09K 3/00

3/18

識別記号

庁内整理番号

R

F I

技術表示箇所

104